

11

# Offenlegungsschrift 27 36 230

22

Aktenzeichen: P 27 36 230.7

23

Anmeldetag: 11. 8. 77

24

Offenlegungstag: 16. 2. 78

30

Unionspriorität:

32 33 34

13. 8. 76 Japan 96020-76

35

Bezeichnung: 1,2-Dihydropyrazin-Derivate

70

Anmelder: Nippon Soda Co., Ltd., Sagami Chemical Research Center; Tokio

72

Vertreter: Vossius, V., Dr.; Vossius, D., Dipl.-Chem.; Hiltl, E., Dr.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

73

Erfinder: Ohtsuka, Yozo, Sagamihara, Kanagawa; Ito, Masaru, Toyama;  
Tomita, Nobuo, Tonami, Toyama (Japan)

Recherchenantrag gem. § 28a PatG ist gestellt

VOSSIUS · VOSSIUS · HILTL  
PATENTANWÄLTE

SIEBERTSTRASSE 4 · 8000 MÜNCHEN 86 · PHONE: (089) 47 40 78  
CABLE: BENZOLPATENT MÜNCHEN · TELEX 5-29463 VOPAT D

1

2736230

5 u.Z.: M 307 (Vo/kä)  
Case: FS/ 1-8

11. AUG 1977

NIPPON SODA CO., LTD.,  
Tokyo, Japan

und

10 SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER  
Tokyo, Japan

---

" 1,2-Dihydropyrazin-Derivate "

---

Priorität: 13. 8. 1976, Japan, Nr. 96 020/76

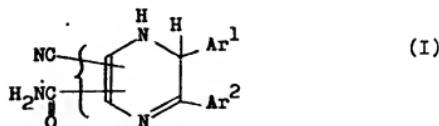
---

15

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. 1,2-Dihydropyrazin-Derivate der allgemeinen Formel I

20



in der Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> organische Reste darstellen.

25 2. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I,  
in der Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> gegebenenfalls substituierte aromatische  
Reste darstellen.

809807/0819

2736230

1 3. Verbindungen nach Anspruch 2 der allgemeinen Formel I,  
in der Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> Phenylgruppen, kondensierte aromatische  
Gruppen oder heteroaromatische Reste darstellen, die gegebenenfalls substituiert sind.

5 4. Verbindungen nach Anspruch 2 oder 3 der allgemeinen Formel I, in der die Substituenten niedere Alkyl- oder Alkoxyreste, Nitro- oder Cyanogruppen, Halogenatome, Aldehydgruppen, niedere Alkenyl- oder niedere Alkylidendioxyreste oder  
10 Aminogruppen bedeuten.

5. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,  
in der Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> Phenylgruppen darstellen.

15 6. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,  
in der einer der Reste Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> eine Phenylgruppe und der  
andere Rest einen kondensierten aromatischen Rest, einen niederen  
Alkylphenylrest, eine Cyanphenyl-, Halogenphenyl-,  
Nitrophenyl-, niedere Alkoxyphenyl-, niedere Alkylidendioxy-  
20 phenyl- oder Formylphenylgruppe darstellt.

7. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,  
in der einer der Reste Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> eine Halogenphenylgruppe  
und der andere Rest eine Cyanphenyl- oder Aminophenylgruppe  
25 darstellt.

8. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,  
in der einer der Reste Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> einen niederen Alkylphe-

809807/0819

1 nylrest und der andere Rest eine Nitrophenyl-, Formylphenyl- oder Cyanphenylgruppe darstellt. 2736230

9. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I, 5 in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  eine Furylgruppe und der andere Rest einen kondensierten aromatischen Rest, eine niedere Alkoxyphenyl-, Furyl-, Cyanphenyl- oder Nitrophenylgruppe darstellt.

10 10. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I, in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  eine Cyanphenylgruppe und der andere Rest eine niedere Alkoxyphenylgruppe darstellt.

11. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I, 15 in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  eine Phenylgruppe und der andere Rest eine Phenyl-, niedere Alkylphenyl-, Nitrophenyl-, Cyanphenyl- oder Halogenphenylgruppe oder einen kondensierten aromatischen Rest darstellt.

20 12. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I, in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  eine Furylgruppe und der andere Rest eine Nitrophenyl-, Cyanphenyl-, niedere Alkoxyphenyl- oder Furylgruppe oder einen kondensierten aromatischen Rest darstellt.

25 13. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I, in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  einen aromatischen Rest und der andere Rest einen nicht aromatischen Rest darstellt,

1 die gegebenenfalls substituiert sind.

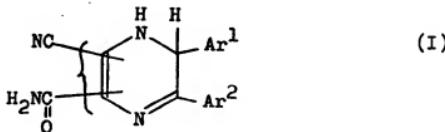
14. Verbindungen nach Anspruch 13 der allgemeinen Formel I, in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  eine Cyanphenylgruppe und 5 der andere Rest eine 1,8(9)-p-Menthadienylgruppe darstellt.

15. Verbindungen nach Anspruch 13 der allgemeinen Formel I, in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  eine Nitrophenylgruppe und der andere Rest einen niederen Alkylrest darstellt.

10

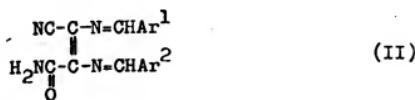
16. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dihydropyrazin-Derivaten der allgemeinen Formel I

15



in der  $Ar^1$  und  $Ar^2$  organische Reste darstellen, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder

20 (a) ein Carboxamid der allgemeinen Formel II

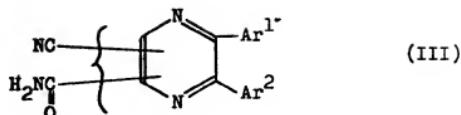


25 in der  $Ar^1$  und  $Ar^2$  die vorstehende Bedeutung haben, in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels auf Temperaturen von höchstens 100°C erhitzt, oder

(b) ein disubstituiertes Cyanopyrazincarboxamid der allge-

1 meinen Formel III

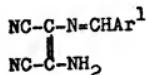
5



in der Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> die vorstehende Bedeutung haben, in einem polaren Lösungsmittel mit Natriumborhydrid partiell hydriert.

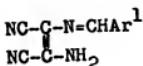
10 17. Verfahren nach Anspruch 16 (a), dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 50 bis 100°C in Abwesenheit einer basisch reagierenden Verbindung durchführt.

15 18. Verfahren nach Anspruch 16 (a) oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß man ein durch Umsetzung einer Schiff-Base der allgemeinen Formel



20 mit einem Aldehyd der allgemeinen Formel Ar<sup>2</sup>CHO, in der Ar<sup>2</sup> die in Anspruch 16 angegebene Bedeutung hat, erhaltenes Carboxamid der allgemeinen Formel II einsetzt.

25 19. Verfahren nach Anspruch 16 (a), dadurch gekennzeichnet, daß man eine Schiff-Base der allgemeinen Formel



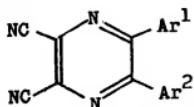
2736230

1 mit einem Aldehyd der allgemeinen Formel  $\text{Ar}^2\text{CHO}$ , in der  $\text{Ar}^2$   
die in Anspruch 16 angegebene Bedeutung hat, bei Temperatu-  
ren unterhalb  $50^\circ\text{C}$  unter basischen Bedingungen in Gegenwart  
eines polaren Lösungsmittels umsetzt und daß das Carboxamid  
5 enthaltende Reaktionsgemisch ohne Isolierung des Carboxamids  
bei Temperaturen unterhalb  $50^\circ\text{C}$  unter basischen Bedingungen  
in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels weiter umsetzt.

20. Verfahren nach Anspruch 16 bis 19, dadurch gekennzeich-  
10 net, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel II einsetzt,  
in der  $\text{Ar}^1$  und  $\text{Ar}^2$  gegebenenfalls substituierte aromatische  
Reste bedeuten.

21. Verfahren nach Anspruch 16 (b), dadurch gekennzeichnet,  
15 daß man die partielle Hydrierung bei Temperaturen von 0 bis  
 $50^\circ\text{C}$  durchführt.

22. Verfahren nach Anspruch 16 (b), dadurch gekennzeichnet,  
daß das disubstituierte Cyanopyrazincarboxamid der allgemei-  
20 nen Formel III durch Umsetzung eines disubstituierten Dicya-  
nopyrazins der allgemeinen Formel



25 in der  $\text{Ar}^1$  und  $\text{Ar}^2$  organische Reste darstellen, mit Wasser-  
stoffperoxid in Wasser oder in einem wasserhaltigen polaren  
Lösungsmittel und in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes,

809807/0819

1 eines Erdalkalimetallsalzes oder eines Ammoniumsalzes eines Übergangsmetalloxids als Katalysator hergestellt worden ist.

5 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß ein disubstituiertes Dicyanopyrazin der angegebenen allgemeinen Formel eingesetzt worden ist, in der Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> gegebenenfalls substituierte aromatische Reste bedeuten.

10

15

20

25

809807/0819

5 u.Z.: M 307  
Case: FS/ 1-8

NIPPON SODA CO., LTD.  
Tokyo, Japan

und

10 SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER  
Tokyo, Japan

---

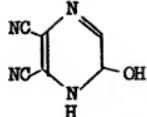
" 1,2-Dihydropyrazin-Derivate "

---

15 Einige natürlich vorkommende Pigmente enthalten in ihrem Molekül einen Pyrazinring. Pteridin-Derivate sowie Luciferin aus dem Glühwürmchen Cypridina hilgendorfii enthalten in ihrem Molekül eine 1,4-Dihydropyrazinringgruppe.

20 In der US-PS 2 200 689 sind heterocyclische Pyrazinocyaninfarbstoffe beschrieben, die durch Kondensation von Diaminomaleinsäuredinitril mit 1,2-Dicarbonylverbindungen hergestellt werden. Die Umsetzung von Diaminomaleinsäuredinitril mit Glyoxal verläuft anscheinend über ein rotgefärbtes Zwischenprodukt, das nicht mit Phenylhydrazin reagiert, und somit auf das Fehlen einer Carbonylgruppe hinweist. Für diese Verbindung wurde von L.E. Hinkel u. Mitarb., J.Chem. Soc., 1937, S. 1432, folgende Strukturformel vorgeschlagen:

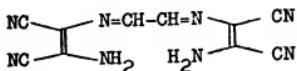
1



5

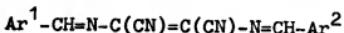
Die 1,2-Dihydropyrazin-Struktur scheint unwahrscheinlich zu sein, da F.D. Popp, Heterocyclic Chem., Bd. 11 (1974), S. 79, bei dieser Umsetzung ein gelbes Zwischenprodukt folgender Formel

10



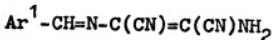
15

In den US-PSen 3 912 724 und 3 914 276 sind Bisanil-Dispersionsfarbstoffe der allgemeinen Formel



20

beschrieben, die unter anderem durch Umsetzung von Monoanil-Derivaten von Diaminomaleinsäuredinitril der allgemeinen Formel



mit 2 Mol eines unterschiedlichen aromatischen Aldehyds der allgemeinen Formel  $\text{Ar}^2\text{CHO}$  in einem organischen Lösungsmittel und in Gegenwart eines sekundären oder tertiären Amins als Katalysator und unter gleichzeitiger azeotroper Abdestillation des bei der Kondensationsreaktion (75 bis 80°C) entstandenen

809807/0819

1 Reaktionswassers hergestellt werden. In diesen Patentschriften ist beschrieben, daß das Verfahren ein Produktgemisch liefert, das sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Verbindungen enthält. Deshalb besteht das bevorzugte Verfahren

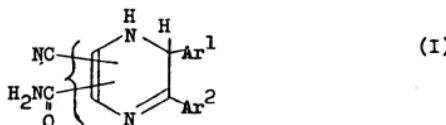
5 in einem vierstufigen Verfahren, nämlich der Herstellung und Reduktion des Monoanils, der Kondensation mit dem zweiten Aldehyd und der Oxidation zu den Bisanil-Verbindungen. Diese Bisanil-Verbindungen enthalten offenkettige Azomethinbindungen, die bekanntlich hydrolyseempfindlich sind und keine Neigung

10 zur Ringschlußreaktion zu Dihydropyrazin-Verbindungen zeigen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, 1,2-Dihydropyrazin-Derivate sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung zu schaffen.

15 Diese 1,2-Dihydropyrazin-Derivate sind wertvolle Farbstoffe sowie wertvolle organische Zwischenprodukte.

20 Gegenstand der Erfindung sind somit 1,2-Dihydropyrazin-Derivate der allgemeinen Formel I



25 in der Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> organische Reste darstellen. Die geschwungene Klammer bei der Nitril- und Carbonamidgruppe bedeutet, daß die Stellung dieser Gruppen vertauscht werden kann. Vorzugsweise bedeuten die Reste Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> gegebenenfalls

1 substituierte Phenylgruppen, kondensierte aromatische Reste oder 5-gliedrige oder 6-gliedrige heteroaromatische Reste.

Sofern die Reste  $Ar^1$  und/oder  $Ar^2$  substituiert sind, sind die

5 Substituenten vorzugsweise niedere Alkyl- oder Alkoxyreste, Nitro- oder Cyangruppen, Halogenatome oder Amidreste. Die Zahl und die Stellung der Substituenten an den Resten  $Ar^1$  und/oder  $Ar^2$  ist nicht kritisch.

10 Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der

(a) sowohl  $Ar^1$  als auch  $Ar^2$  Phenylgruppen darstellen,

(b) entweder  $Ar^1$  oder  $Ar^2$  eine Phenylgruppe und der andere Rest einen kondensierten aromatischen Rest, eine niedere Alkylphenyl-, Cyanphenyl-, Halogenphenyl-, Nitrophenyl- oder niedere Alkoxyphenylgruppe, eine niedere Alkyldioxyphenyl- oder Formylphenylgruppe darstellt;

15 (c) einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  ist eine Halogenphenylgruppe und der andere Rest eine Cyanphenyl- oder Aminophenylgruppe;

(d) einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  ist eine niedere Alkylphenylgruppe und der andere Rest eine Nitrophenyl-, Formylphenyl- oder Cyanphenylgruppe;

(e) einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  ist eine Furylgruppe und der andere Rest ein kondensierter aromatischer Rest, eine niedere Alkoxyphenyl-, Furyl-, Cyanphenyl- oder Nitrophenylgruppe;

20 (f) einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  ist eine Cyanphenylgruppe und der andere Rest eine niedere Alkoxyphenylgruppe;

1 (g) einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  ist eine Phenylgruppe und  
der andere Rest eine Phenyl-, niedere Alkylphenyl-,  
Nitrophenyl-, Cyanphenyl- oder Halogenphenylgruppe oder  
eine kondensierte aromatische Gruppe;

5 (h) einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  ist eine Furylgruppe und der  
andere Rest eine Nitrophenyl-, Cyanphenyl-, niedere Alk-  
oxyphenyl- oder Furylgruppe oder ein kondensierter aroma-  
tischer Rest;

(i) einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  ist eine Cyanphenylgruppe  
10 und der andere Rest eine 1,8(9)-p-Menthadienylgruppe und  
(j) einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  ist eine Nitrophenylgruppe  
und der andere Rest ein niederer Alkylrest.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind wertvolle  
15 Farbstoffe mit meist gelben klaren Farbtönen. Die Verbindun-  
gen fluoreszieren und zeigen eine Lumineszenz von grün bis  
gelb. Im Gegensatz zu den vorstehend beschriebenen Schiff-  
Basen zeigen die Verbindungen der Erfindung selbst im direk-  
ten Sonnenlicht nur eine geringe oder keine Verfärbung. Dies  
20 beruht vermutlich darauf, daß die Verbindungen der Erfindung  
im Gegensatz zu Schiff-Basen durch eine Dihydropyrazin-Ring-  
struktur stabilisiert sind. Die Verbindungen der Erfindung  
behalten ihre leuchtenden Farben im Gemisch mit weißen Pig-  
menten, wie Zinkoxid, bei.

25 Die Verfahren zur Herstellung der 1,2-Dihydropyrazin-Deriva-  
te der allgemeinen Formel I können grob in zwei Verfahrens-  
weisen unterteilt werden, die nachstehend erläutert werden.

1 A) Cyclisation

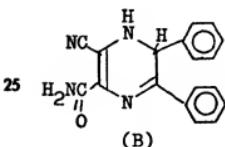
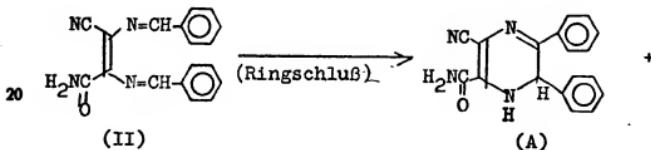
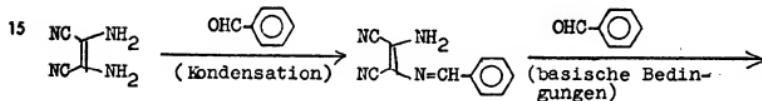
Da die Ausgangsverbindungen, d.h. die Carboxamide der nachstehend angegebenen allgemeinen Formel II, neue Verbindungen sind, wird die Herstellung der 1,2-Dihydropyrazin-Derivate 5 der allgemeinen Formel I ausgehend von Diaminomaleinsäuredinitril erläutert. Diese Verbindung ist ein technisches Produkt.

Die 1,2-Dihydropyrazin-Derivate der allgemeinen Formel I 10 lassen sich aus Diaminomaleinsäuredinitril und Aldehyden herstellen. Nach R.W. Begland u. Mitarb., J. Org. Chem., Bd. 39 (1974), S. 2341, können Schiff-Basen von Diaminomaleinsäuredinitril durch Umsetzung von Diaminomaleinsäuredinitril mit Aldehyden hergestellt werden. Bei dieser Umsetzung entsteht 15 als Nebenprodukt Wasser. Die Umsetzung ist somit eine Kondensationsreaktion. Bei der weiteren Umsetzung der entstandenen Schiff-Base mit einem Aldehyd unter basischen Bedingungen erfolgt überraschenderweise eine neuartige Additions- und Umlagerungsreaktion anstelle der vorstehend beschriebenen 20 Wasserabspaltung, wobei eine Verbindung entsteht, die eine Amidgruppe enthält. Die 1,2-Dihydropyrazin-Derivate der allgemeinen Formel I können durch Ringschluß der Amidverbindung nach Isolierung oder ohne Isolierung aus dem Reaktionsgemisch hergestellt werden. Wenn die Amidverbindung aus dem 25 Reaktionsgemisch nicht isoliert wird, kann die Ringschlußreaktion unter basischen Bedingungen in einem polaren Lösungsmittel, wie einem Alkohol oder Acetonitril, erreicht werden. Das Reaktionsgemisch kann gerührt oder stehengelas-

1 sen werden. Wenn die Amidverbindung isoliert wird, kann die  
 Ringschlußreaktion zum 1,2-Dihydropyrazin-Derivat der allge-  
 meinen Formel I nach dem Auflösen der Amidverbindung in  
 einem polaren Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethyl-  
 5 sulfoxid oder Acetonitril, und Rühren oder Stehenlassen be-  
 wirkten werden. Die Umsetzung kann durch Erwärmen oder Erhitzen  
 beschleunigt werden.

10 Wenn die Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  Phenylgruppen darstellen, kann  
 die Umsetzung durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben  
 werden:

Reaktionsschema (I):



1 Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel II  
durch Kondensation mit einem Aldehyd wird im allgemeinen bei  
Temperaturen unterhalb 50°C und vorzugsweise unterhalb Raum-  
temperatur durchgeführt. Die Reaktionszeit hängt von den Re-  
5 aktionsbedingungen ab. Im allgemeinen beträgt sie einige Mi-  
nuten bis zu mehreren Stunden. Die Ringschlußreaktion kann in  
einem verhältnismäßig breiten Temperaturbereich durchgeführt  
werden, doch wird im allgemeinen bei Temperaturen unterhalb  
Raumtemperatur gearbeitet. Wenn die zweite Stufe des Verfah-  
10 rens unter sauren Bedingungen durchgeführt wird, entsteht  
nicht das Amid der allgemeinen Formel II sondern das in den  
US-PSen 3 912 724 und 3 914 276 beschriebene Bisanildi-  
nitril. Die Kondensation unter sauren Bedingungen erfordert  
schärfere Reaktionsbedingungen als das erfindungsgemäße Kon-  
15 densationsverfahren, und es bilden sich dunkel gefärbte Ne-  
benprodukte. Wenn die Reste Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> verschieden sind,  
entsteht ein Gemisch von Produkten durch Austauschreaktion  
der Schiff-Base mit dem Aldehyd; vgl. P.S. Robertson und  
J. Waughan, J. Am. Chem. Soc., Bd. 80 (1958), S. 2691. Derar-  
20 tige unerwünschte Nebenreaktionen werden im erfindungsgemäßen  
Verfahren vermieden.

Das im Reaktionsschema (I) erhaltene Produkt ist ein Gemisch  
der Isomeren der Formel (A) und (B). Die reinen Verbindungen  
25 können durch fraktionierte Umkristallisation erhalten werden,  
die in den Ausführungsbeispielen beschrieben ist. Für prakti-  
sche Zwecke wird jedoch gewöhnlich das Gemisch der Isomeren  
verwendet. Die Unterscheidung und Identifizierung der Isome-

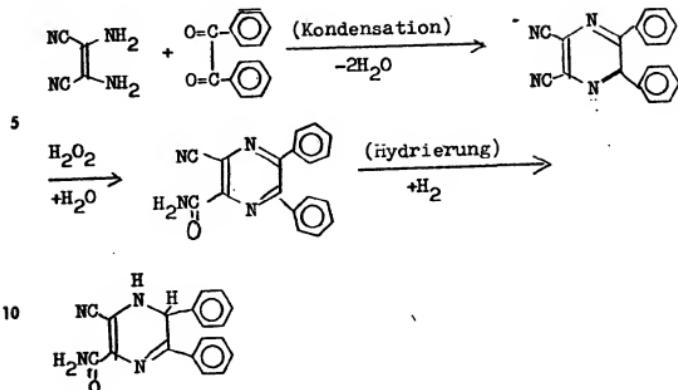
1 ren kann durch Vergleich ihrer NMR-Spektren, IR-Spektren und  
Fluoreszenz-Spektren durchgeführt werden. Ihre Struktur  
steht fest, da beide Verbindungen (A) und (B) bei der Oxida-  
tion mit Wasserstoffperoxid 5,6-Diphenyl-3-cyanpyrazin-2-  
5 carboxamid liefern. Die Struktur dieser Verbindung wird durch  
unabhängige Synthese aus Diaminomaleinsäuredinitril und Di-  
benzoyl bestätigt.

10 Die Carboxamide der allgemeinen Formel II sind neue Verbin-  
dungen, die nicht nur wertvolle Zwischenprodukte sondern  
auch Farbstoffe darstellen.

B) Partielle Reduktion

15 Die zur partiellen Reduktion eingesetzten 5,6-disubstituiert  
eten 3-Cyanpyrazin-2-carboxamide der nachstehend angegebenen  
allgemeinen Formel III sind neue Verbindungen. Deshalb wird  
das erfindungsgemäße Verfahren ausgehend von Diaminomalein-  
säuredinitril erläutert.

20 Wenn die Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  Phenylgruppen darstellen, kann das  
Verfahren durch folgendes Reaktionsschema erläutert werden:

1 Reaktionsschema (II)

15 Bekanntlich entsteht bei der Umsetzung von Diaminomaleinsäuredinitril mit einem disubstituierten Glyoxal der allgemeinen Formel  $\text{Ar}^1\text{COCOAr}^2$ , in der  $\text{Ar}^1$  und  $\text{Ar}^2$  die vorstehend angegebene Bedeutung haben, 5,6-disubstituierte 2,3-Dicyanopyrazine; vgl. L.E. Hinkel u. Mitarb., J. Chem. Soc., 1937, S. 1432.

Eine der Cyangruppen des disubstituierten 2,3-Dicyanpyrazins wird sodann zum 5,6-disubstituierten 3-Cyanpyrazin-2-carboxamid verseift.

25 Die bekannten Methoden der Hydrolyse der Cyangruppe einer Cyanverbindung zu einer Carboxamidverbindung können grob in vier Verfahrensweisen unterteilt werden. In der ersten Metho-

1 de wird eine starke Säure und in der zweiten Methode eine starke Base verwendet. Diese Verfahren können nur bei solchen Verbindungen angewendet werden, die im Übrigen unter den Reaktionsbedingungen stabil sind. Häufig werden die

5 Cyangruppen bis zur Carboxylgruppe hydrolysiert. Infolgedessen sind diese Methoden zur partiellen Hydrolyse von Verbindungen mit mehreren Cyangruppen zu einer Carboxamidgruppe unbefriedigend. Die dritte Methode zur partiellen Hydrolyse einer Cyanverbindung unter Verwendung einer Übergangsmetallverbindung (vgl. S. Pwaskewas, Synthesis, 1974, S. 574),

10 lässt sich nur bei sehr wenigen Cyanverbindungen anwenden, sie erfordert häufig spezielle Behandlungsbedingungen und kann daher kaum als allgemeines Verfahren angesehen werden. Die vierte Methode, bei der Wasserstoffperoxid unter basischen

15 Bedingungen eingesetzt wird, ist als Badziszewsky-Reaktion bekannt. Diese Reaktion lässt sich unter milden Bedingungen durchführen. Die Umsetzung verläuft sehr rasch. Sie ist von S.R. Sandler und W. Karo, "Organic Functional Group Preparations", Academic Press, New York, (1968), S. 295 beschrieben. Aber selbst nach diesem Verfahren ist es häufig nicht möglich, Cyangruppen selektiv zu hydrolysieren, weil die Umsetzung basische Bedingungen erfordert. Es ist ersichtlich, daß die Cyangruppe unter basischen Bedingungen leicht vollständig hydrolysiert werden kann.

20

25

Erfahrungsgemäß wurde festgestellt, daß man 5,6-disubstituierte 2,3-Dicyanpyrazine selektiv und partiell zu den entsprechenden 5,6-disubstituierten 3-Cyanpyrazin-2-carboxami-

1 den hydrolysieren kann, wenn man die Umsetzung mit Wasser-  
stoffperoxid in Wasser oder in einem wasserhaltigen polaren  
Lösungsmittels und in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes,  
5 eines Erdalkalimetallsalzes oder eines Ammoniumsalzes eines  
Übergangsmetallocids als Katalysator durchführt. Nach diesem  
Verfahren gelingt es, reine 5,6-disubstituierte 3-Cyanpyra-  
zin-2-carboxamide in sehr hohen Ausbeuten herzustellen.

Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren  
10 polaren Lösungsmittel sind Wasser, wasserhaltige aliphatische  
Alkohole, Ketone, cyclische Äther, Dimethylacetamid, Dime-  
thylformamid und Nitromethan. Äthanol ist besonders bevor-  
zugt. Das Lösungsmittel wird in einer Menge von 3 bis 100 Ge-  
wichtsteilen, vorzugsweise 5 bis 50 Gewichtsteilen pro Ge-  
15 wichtsteil Dicyanpyrazin eingesetzt. Die Umsetzung ver-  
läuft auch, wenn die Menge des Lösungsmittels außerhalb die-  
ses Bereichs liegt, doch ist dies nicht bevorzugt, weil die  
Reaktionsgeschwindigkeit infolge der niedrigen Katalysator-  
konzentration zu gering ist. Andererseits können Nebenreak-  
20 tionen ablaufen, wenn die Katalysatorkonzentration zu hoch  
ist.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Alkalimetallsalze,  
Erdalkalimetallsalze oder Ammoniumsalze von Übergangsmetall-  
25 oxiden sind das Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz von  
Wolframsäure, das Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz von  
Molybdänsäure, das Natrium- oder Kaliumsalz der Tellursäu-  
re, Selensäure, Chromsäure oder Antimonsäure, und das Na-

1 Natriumsalz der Vanadinsäure. Natrium- oder Ammoniummolybdat ist bevorzugt, weil es besonders wirksam und leicht zugänglich ist. Der Katalysator wird in einer Menge von 0,1 bis 100 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 50 Gewichtsprozent, 5 bezogen auf das Dicyanpyrazin, eingesetzt. Wasserstoffperoxid wird in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gewichtsteilen pro 1 Gewichtsteil Dicyanpyrazin eingesetzt. Ein großer Überschuß an Wasserstoffperoxid verursacht Nebenreaktionen, während bei Verwendung geringerer Mengen die Ausbeute absinkt. Als Wasserstoffperoxidquelle wird gewöhnlich 30prozentige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt.

15 Im allgemeinen wird die Reaktionstemperatur im Bereich von 5 bis 50°C, vorzugsweise 15 bis 30°C gehalten, und die Reaktionszeit beträgt 2 bis 50 Stunden, vorzugsweise 10 bis 30 Stunden.

20 Die erhaltenen 5,6-disubstituierten 3-Cyanpyrazin-2-carboxamide werden mit einem Reduktionsmittel, vorzugsweise Natriumborhydrid, zu den 1,2-Dihydropyrazin-Derivaten der allgemeinen Formel I reduziert. Diese Hydrierung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 50°C durchgeführt.

25 Auch bei diesem Verfahren wird ein Gemisch der Isomeren (A) und (B) erhalten. Wenn die Reste Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> verschieden sind, ist theoretisch die Bildung von vier Isomeren möglich, ebenso wie im Falle des Reaktionsschemas (I). Die der

1 Schiff-Basen-Struktur nächstliegende Cyangruppe, nämlich  
diejenige, die am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der  $-N=C-$ -Bindung der  
Schiff-Base steht, wird bevorzugt zur Carboxamidgruppe redu-  
ziert. Sofern zusätzlich ein stark polarer Substituent im  
5 Molekül vorliegt, mit anderen Worten, wenn der aromatische  
Rest  $Ar^1$  oder  $Ar^2$  durch stark polare Gruppen, wie Nitro- oder  
Cyangruppen substituiert ist, fällt gewöhnlich das Dihydro-  
pyrazin an, bei dem die Doppelbindung an der Stelle beibe-  
halten ist, wo die aromatische Gruppe mit dem stark polaren  
10 Substituenten eingeführt worden ist. Dementsprechend fällt  
hauptsächlich ein Isomer an. Dies geht aus den Ausführungs-  
beispielen hervor.

Es wurde festgestellt, daß die gemäß Reaktionsschema (I) und  
15 Reaktionsschema (II) hergestellten Verbindungen identisch  
sind. Dies ist ein weiteres Indiz für die Struktur der Ver-  
bindungen der allgemeinen Formel I.

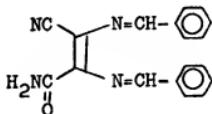
Die Beispiele erläutern die Erfindung.

20

#### B e i s p i e l 1

5,88 g (0,03 Mol) Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril und  
3,18 g (0,03 Mol) Benzaldehyd werden in 20 ml Äthanol ge-  
löst. Sodann wird die Lösung in einem Eisbad abgekühlt und  
25 unter Rühren mit 2,53 g (0,025 Mol) Triäthylamin versetzt.  
Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten unter Kühlung und wei-  
tere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene  
Fällung wird abfiltriert und der Filterrückstand mit Äthanol

1 gewaschen und an der Luft getrocknet. Es werden 7,20 g  
(80 % d. Th.) eines gelben Pulvers erhalten. Durch Auflösen  
des Pulvers in wasserfreiem Acetonitril und rasches Um-  
kristallisieren werden hellgelbe Kristalle vom F. 163 bis  
5 164°C (Zers.) erhalten. Im IR-Absorptionsspektrum der Ver-  
bindung als Kaliumbromid-Pressling, zeigen sich Banden bei  
3410, 3130 und 1680  $\text{cm}^{-1}$ , die der Säureamidgruppe zugeordnet  
werden, sowie bei 2200  $\text{cm}^{-1}$ , die der Cyangruppe zuzuordnen  
ist. Das NMR-Spektrum der Verbindung, gemessen in Dimethyl-  
10 sulfoxid- $d_6$  mit Tetramethylsilan zeigt die Gegenwart von zwei  
Arten von Azomethin-Protonen (1,50 $\tau$  und 1,27 $\tau$ ) sowie die  
Gegenwart von zwei Arten von Phenylprotonen, die mit einer  
ungesättigten  $-\text{C}=\text{N}-$  Bindung in Konjugation stehen. Aufgrund  
der Spektren und der Elementaranalyse hat das Produkt folgen-  
15 de Struktur:



20

B e i s p i e l 2

Eine Lösung von 8,4 g (0,043 Mol) Benzylidendiaminomaleins-  
säuredinitril und 5,3 g (0,05 Mol) Benzaldehyd in 150 ml  
Äthanol wird in einem Eisbad abgekühlt und mit 4 Tropfen  
25 10prozentiger Natronlauge versetzt. Das Reaktionsgemisch  
färbt sich hellgelb, und die Temperatur des Reaktionsgemi-  
sches steigt um 3 bis 4°C an. Das Reaktionsgemisch wird  
1 Stunde bei 0 bis 2°C gerührt. Die entstandene Fällung wird

1 abfiltriert und der Filterrückstand mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Es wird die gleiche Verbindung wie in Beispiel 1 in einer Ausbeute von 12,5 g (82,7 % d. Th.) erhalten.

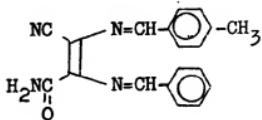
5

B e i s p i e l 3

Eine Lösung von 6,6 g (0,034 Mol) Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril und 4,1 g (0,034 Mol) p-Methylbenzaldehyd in 200 ml Methanol wird in einem Eisbad abgekühlt und innerhalb 10 15 Minuten tropfenweise mit 3,6 g (0,036 Mol) Triäthylamin versetzt. Nach beendeter Zugabe hat sich das Reaktionsgemisch hellgelb gefärbt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 Stunden unter Eiskühlung gerührt. Sodann wird die entstandene Fällung abfiltriert, der Filterrückstand zweimal mit kaltem 15 Methanol und weitere zweimal mit warmem Methanol gewaschen und getrocknet. Es werden 6,3 g (59 % d. Th.) eines gelben Pulvers erhalten. Ein Teil des Produkts wird in Tetrahydrofuran gelöst und mit Aktivkohle behandelt und filtriert. Danach wird das Filtrat mit Petroläther versetzt und das Produkt ausgefällt. Es wird eine Verbindung vom F. 154 bis 20 155°C (Zers.) erhalten. Das IR-Absorptionsspektrum der reinen Verbindung als Kaliumbromid-Pressling ist praktisch identisch mit dem des Rohprodukts. Es zeigen sich Banden bei 3450, 3130 und  $1695\text{ cm}^{-1}$ , die der Säureamidgruppe zugeschrieben 25 werden, sowie bei  $2200\text{ cm}^{-1}$ , die der Cyangruppe zugeordnet wird. Das NMR-Spektrum der reinen Verbindung, gemessen in Dimethylsulfoxid- $d_6$  mit Trimethylsilan als Standard zeigt die Gegenwart von zwei Azomethinprotonen ( $1,30\tau$  und  $1,58\tau$ ), die

1 Gegenwart von Protonen eines p-substituierten Phenylrestes  
in Konjugation mit einer  $-C=N-$  (Bindung  $2,04\tau$ ,  $2,11\tau$ ,  $2,59\tau$  und  
 $2,66\tau$ ), die Gegenwart von Phenylprotonen in Konjugation mit  
einer  $-C=N$ -Bindung, die bei einem um etwa 0,28 ppm höheren  
5 magnetischen Feld beobachtet werden, als die entsprechenden  
Protonen im Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril, sowie die  
Gegenwart der Methylgruppe ( $7,94\tau$ ). Aufgrund der Spektren  
und der Elementaranalyse hat die Verbindung folgende Struktur:

10



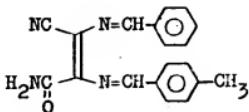
15

#### B e i s p i e l 4

Eine Lösung von 7,0 g (0,034 Mol) p-Methylbenzylidendiamino-  
maleinsäuredinitril und 3,6 g (0,034 Mol) Benzaldehyd in  
200 ml Methanol wird in einem Eisbad abgekühlt und innerhalb  
15 Minuten tropfenweise mit 3,6 g (0,036 Mol) Triäthylamin  
20 versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch  
2 Stunden unter Eiskühlung und weitere 20 Stunden bei Raum-  
temperatur gerührt. Sodann wird die entstandene Fällung ab-  
filtriert und der Filterrückstand zweimal mit kaltem Metha-  
nol und weitere zweimal mit warmem Methanol gewaschen und  
25 an der Luft getrocknet. Es werden 8,4 g (78,5 % d. Th.) eines  
gelben Pulvers erhalten. Das Produkt ist nahezu rein, doch  
wird eine Analysenprobe nochmals aus Tetrahydrofuran um-  
kristallisiert. Es werden gelbe feine Kristalle vom F. 169

1 bis 170°C (Zers.) erhalten. Im IR-Spektrum der analysenreinen Probe als Kaliumbromid-Pressling zeigen sich Banden bei 3430, 3170 und 1680  $\text{cm}^{-1}$ , die der Gegenwart einer Säureamidgruppe zugeordnet werden, sowie bei 2200  $\text{cm}^{-1}$ , die der Gegenwart einer Cyangruppe zugeschrieben wird. Das NMR-Spektrum einer Probe in Dimethylsulfoxid-d<sub>6</sub> mit Trimethylsilan als Standard zeigt die Gegenwart von zwei Arten von Azomethin-Protonen (1,33 $\tau$  und 1,52 $\tau$ ), die Gegenwart einer Methylgruppe (7,70 $\tau$ ), die Gegenwart von Protonen einer Phenylgruppe 10 in Konjugation mit einer -C=N-Bindung, sowie die Gegenwart von Protonen eines p-Phenylrestes in Konjugation mit einer -C=N-Bindung (1,98 $\tau$ , 2,05 $\tau$ , 2,35 $\tau$  und 2,42 $\tau$ ). Aus den vorstehenden Befunden und der unterschiedlichen Löslichkeit der Verbindung in Lösungsmitteln ergibt sich, daß diese Verbindung eine andere Struktur hat als die Verbindung gemäß Beispiel 3. Die Elementaranalyse dieser Verbindung und der gemäß Beispiel 3 hergestellten Verbindung sind jedoch identisch.

15 20 Aus den vorstehenden Ergebnissen ergibt sich, daß die Verbindung folgende Struktur hat:



1 B e i s p i e l 5

1 g der gemäß Beispiel 1 oder 2 hergestellten Verbindung wird mit 10 ml Dimethylsulfoxid versetzt und 20 Minuten auf 80°C erwärmt. Sodann wird das Reaktionsgemisch in etwa das 5 10-fache Volumen Wasser gegossen und stehengelassen. Die entstandene gelbe Fällung wird abfiltriert und der Filterrückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 0,9 g eines gelben Pulvers erhalten. Das Produkt besteht aus einem Gemisch der Strukturisomeren (A) und (B). Das Produkt enthält 10 nahezu keine Verunreinigungen und ist genügend rein, um als Farbstoff eingesetzt zu werden. Das Produkt kann durch fraktionierte Umkristallisation aus Benzol in die Isomeren (A) und (B) getrennt werden. Das Isomer (A) ist in Benzol weniger löslich als das Isomer (B).

15 Die Verbindung (A) wird in reiner Form durch Umkristallisation aus Nitromethan in einer Ausbeute von 10 % der Theorie erhalten. Es werden nadelähnliche gelbe Kristalle vom F. 224 bis 225°C erhalten, die grün fluoreszieren. Im IR-Spektrum 20 von (A) zeigt sich die Gegenwart der Säureamidgruppe (3420, 3170 und 1665  $\text{cm}^{-1}$ ) und die Gegenwart einer Cyangruppe (2215  $\text{cm}^{-1}$ ). Das NMR-Spektrum von (A) zeigt die Gegenwart einer  $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$ Gruppe (0,78 $\tau^d$  und 3,60 $\tau^d$ ) und die Gegenwart beider Phenylgruppen, von denen die eine in Konjugation 25 mit der  $-\text{C}=\text{N}-$ Bindung steht.

Die Verbindung (B) wird in reiner Form durch Umkristallisation aus einem Gemisch von Äthylacetat und n-Hexan in einer

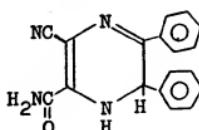
1 Ausbeute von 88 % d. Th. erhalten. Das Isomer (B) fällt in gelben Kristallen vom F. 190 bis 192°C an, und es zeigt im UV-Licht eine leuchtend gelbe Fluoreszenz; vgl. Tabelle XI. Im IR-Absorptionsspektrum von (B) zeigt sich die Gegenwart der Amidgruppe (3460, 3340 und 1700  $\text{cm}^{-1}$ ) und die Gegenwart der Cyanogruppe (2200  $\text{cm}^{-1}$ ). Das NMR-Spektrum von (B) zeigt die Gegenwart ähnlich substituierter Gruppen wie beim Isomer (A), doch ist die Stellung der Absorptionsmaxima etwas verschoben, im Vergleich zu denen der Verbindung (A).

10

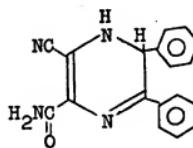
Aus den vorstehenden Ergebnissen ergibt sich für das Isomer (A) und (B) folgende Strukturformel:

15

(A)



(B)



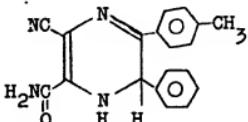
20

### B e i s p i e l 6

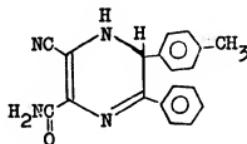
Gemäß Beispiel 5 wird das in Beispiel 3 hergestellte Carboxamid umgesetzt. Es wird ein Gemisch der Verbindungen (A') in einer Ausbeute von 10 % und der Verbindung (B') in einer Ausbeute von 88 % erhalten:

25

(A')



(B')



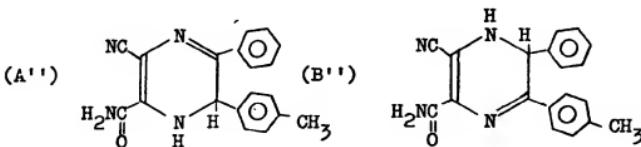
1 Die Verbindung (A') wird in reiner Form durch Umkristallisation aus Nitromethan erhalten. Die Verbindung fällt in gelben Nadeln vom F. 225 bis 226°C an. Sie zeigt grüne Fluoreszenz; vgl. Tabelle XI. Im IR-Spektrum der Verbindung 5 zeigt sich eine Bande bei  $1667\text{ cm}^{-1}$ , die der Amidocarbonylgruppe zuzuordnen ist.

10 Die Verbindung (B') wird in reiner Form durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Äthylacetat und n-Hexan erhalten. Die gelben Kristalle schmelzen bei 202 bis 205°C und zeigen im UV-Licht eine helle Fluoreszenz; vgl. Tabelle XI. Im IR-Absorptionsspektrum der Verbindung (B') zeigt sich 15 eine Bande bei  $1785\text{ cm}^{-1}$ , die der Amidocarbonylgruppe zugeordnet wird.

15

### B e i s p i e l 7

Gemäß Beispiel 5 wird das in Beispiel 4 erhaltene Carboxamid umgesetzt. Es wird ein Gemisch der Verbindung (A'') in einer Ausbeute von 20 % und der Verbindung (B'') in einer Ausbeute 20 von etwa 70 % erhalten.



Die Verbindung (A'') wird in reiner Form durch Umkristallisieren aus Nitromethan erhalten. Die gelben Nadeln schmelzen bei 230 bis 232°C (Zers.). Sie zeigen grüne Fluoreszenz;

809807/0818

1 vgl. Tabelle XI. Die Verbindung (A") zeigt im IR-Absorptions-  
spektrum eine Bande bei  $1665\text{ cm}^{-1}$ , die der Gegenwart der  
Säureamidgruppe zugeordnet wird.

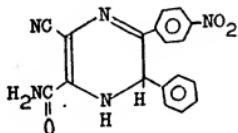
5 Die Verbindung (B") wird in reiner Form durch Umkristallisa-  
tion aus einem Gemisch von Äthylacetat und n-Hexan erhalten.  
Es werden gelbe feine Kristalle vom F.  $181$  bis  $184^{\circ}\text{C}$   
(Zers.) erhalten, die im UV-Licht eine leuchtende Fluores-  
zenz zeigen. Im IR-Absorptionsspektrum der Verbindung (B")  
10 tritt eine Bande bei  $1693\text{ cm}^{-1}$  auf, die der Säureamidgruppe  
zugeordnet wird.

#### B e i s p i e l 8

Ein Gemisch von  $3,0\text{ g}$  ( $0,0153\text{ Mol}$ ) Benzylidendiamino-  
15 maleinsäuredinitril,  $2,6\text{ g}$  ( $0,0171\text{ Mol}$ ) p-Nitrobenzaldehyd  
und  $50\text{ ml}$  Acetonitril wird in einem Eisbad abgekühlt und  
innerhalb 10 Minuten tropfenweise mit  $1,6\text{ g}$  ( $0,016\text{ Mol}$ )  
Triäthylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich  
augenblicklich gelb, und es entsteht eine Fällung. Das Ge-  
20 misch wird eine weitere Stunde unter Eiskühlung gerührt.  
Sodann wird die entstandene Fällung abfiltriert und der  
Filterrückstand mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Es  
werden  $4,1\text{ g}$  ( $77,2\%$  d. Th.) gelbe Kristalle erhalten. Nach  
dem Umkristallisieren aus Nitromethan werden feine gelbe  
25 Kristalle vom F.  $253$  bis  $255^{\circ}\text{C}$  (Zers.) erhalten. Das IR-Ab-  
sorptionsspektrum der Verbindung als Kaliumbromid-Pressling  
zeigt folgende Banden:  $3380$ ,  $3170$ ,  $2220$ ,  $1662\text{ cm}^{-1}$  und wei-  
tere Banden. Das NMR-Spektrum der Verbindung zeigt folgende

1 Maxima: 0,6 $\tau$  (Dublett, 2H), 1,6 $\tau$  (doppeltes Dublett, 5H),  
2,68 $\tau$  (Multiplett 7H) und 3,77 $\tau$  (Dublett, 1H). Das Massen-  
spektrum (200°C, 70 eV) der Verbindung zeigt folgende Peaks  
(nachstehend werden die Werte für m/e, die relative Festig-  
5 keit in Prozent und die Zuordnung nacheinander gegeben):  
347, 19, M<sup>+</sup>; 346, 16 (M-H)<sup>+</sup>; 345, 100, (M-2H)<sup>+</sup> und andere  
Peaks. Aus den erhaltenen Werten ergibt sich für die Verbin-  
dung folgende Strukturformel:

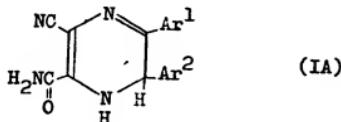
10



15 Beispiele 9 bis 13

Gemäß Beispiel 8 werden die nachstehend angegebenen 1,2-Di-  
hydropyrazin-Derivate hergestellt. Die Ergebnisse sind in  
Tabelle I zusammengefaßt. Die Eigenschaften der Verbindungen  
sind in Tabelle II angegeben.

20



25

Tabelle I

Beispiel	Reaktionsteilnehmer		Ausbeute, %	Produkt	
	Schiff-Base	Aldehyd.		Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>
9	<chem>NC(=O)c1ccccc1N#Cc2ccccc2N#Cc3ccccc3</chem>	<chem>O=Cc1ccccc1[N+](=O)[O-]</chem>	72	<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>
10	"	<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1</chem>	53	<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1</chem>	<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1</chem>
11	"	<chem>NCc1ccccc1O=C</chem>	76	<chem>NCc1ccccc1O=C</chem>	<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1</chem>
12	"	<chem>NCc1ccccc1O=C</chem>	71	<chem>NCc1ccccc1O=C</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>
13	<chem>NC(=O)c1ccccc1N#Cc2ccccc2N#Cc3ccccc3</chem>	<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1</chem>	60	<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1</chem>	<chem>O=C1CCCC1</chem>

1

Tabelle II

5

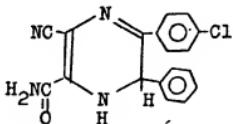
10

Beispiel	F., °C	Aussehen
9	204 - 206 (Zers.)	gelbes Pulver
10	220 - 222 (Zers.)	gelbe Plättchen
11	240 - 241 (Zers.)	gelbes Pulver
12	203 - 204 (Zers.)	gelbes Pulver
13	242 - 246 (Zers.)	gelbes Pulver

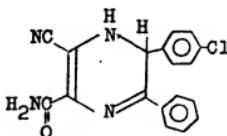
## Beispiel 14

15 Gemäß Beispiel 8 wird Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril mit p-Chlorbenzaldehyd umgesetzt. Es wird ein Gemisch der Verbindungen (A'') und (B'') erhalten:

20 (A'')



(B'')



25 Die Ausbeuten und Schmelzpunkte der Verbindungen sind in Tabelle III zusammengefaßt.

1

Tabelle III

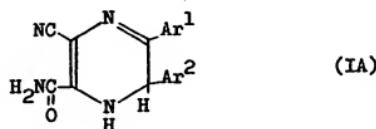
5

	(A'')	(B'')
Ausbeute, %	37	56
F., °C	250-253	173-174

## Beispiele 15 bis 28

Gemäß Beispiel 8 werden Verbindungen der allgemeinen Formel IA hergestellt. Die Ergebnisse und die physikalischen 10 Konstanten der Verbindungen sind in den Tabellen IV und V zusammengefaßt:

15



20

25

Tabelle IV

Bei- spiel	Reaktionsteilnehmer		Aus- beute, %	Produkt
	Schiff-Base	Aldehyd		
15	NC-C(=N)-CH- NC-NH <sub>2</sub>	Ph-CHO	13	-Ph- -Pr <sup>1</sup>
16	NC-C(=N)-CH- NC-NH <sub>2</sub>	Pr <sup>1</sup> -Ph-CHO	6	-Ph- -Pr <sup>1</sup>
17	NC-C(=N)-CH- NC-NH <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> N-Ph-CHO	47	-Ph- -NO <sub>2</sub>
18	NC-C(=N)-CH- NC-NH <sub>2</sub>	Nc-Ph-CHO	78	-Ph- -CN
19	NC-C(=N)-CH- NC-NH <sub>2</sub>	Nc-Ph-CHO	95	-Ph- -CN

1

5

10

15

20

25

Tabelle IV - Fortsetzung

20	<chem>NC(=O)c1ccc(O)c(C(=O)N)cc1Cl</chem>	<chem>NC(=O)c1ccc(O)c(C=O)cc1</chem>	72	<chem>-c1ccccc1-C#N</chem>
21	<chem>NC(=O)c1ccc(O)c(C(=O)c2ccccc2)cc1</chem>	<chem>NC(=O)c1ccc(O)c(C=O)c2ccccc2</chem>	85	<chem>-c1ccccc1-C#N</chem>
22	<chem>NC(=O)c1ccc(O)c(C(=O)c2ccccc2)cc1</chem>	<chem>NC(=O)c1ccc(O)c(C=O)c2ccccc2</chem>	20	<chem>-c1ccccc1-C#N</chem>
23	<chem>NC(=O)c1ccc(O)c(C(=O)c2ccccc2)cc1</chem>	<chem>NC(=O)c1ccc(O)c(C=O)c2ccccc2</chem>	95	<chem>-c1ccccc1-C#N</chem>
24	<chem>NC(=O)c1ccc(O)c(C(=O)c2ccccc2)cc1</chem>	<chem>Clc1ccc(O)c(C=O)c2ccccc2</chem>	63	<chem>-c1ccccc1-C#N</chem>
25	<chem>NC(=O)c1ccc(O)c(C(=O)c2ccccc2)cc1</chem>	<chem>OHCc1ccc(O)c(C=O)c2ccccc2</chem>	88	<chem>-c1ccccc1-C#N</chem>

809807/0819

Tabelle IV- Fortsetzung

26	<chem>NC(=Nc1ccc(O[Pr])cc1)N2C=CC=C2</chem>	<chem>O=Cc1ccc(O)cc1</chem>	64	<chem>O=Cc1ccc(O)cc1</chem>	<chem>O=Cc1ccc(O[Pr])cc1</chem>
27	<chem>NC(=Nc1ccc(O[Pr])cc1)N2C=CC=C2</chem>	<chem>CC1=CC=C1OC(=O)c2ccc(O)cc2</chem>	43	<chem>CC1=CC=C1OC(=O)c2ccc(O)cc2</chem>	<chem>CC1=CC=C1OC(=O)c2ccc(O)cc2</chem>
28	<chem>NC(=Nc1ccc(O[Pr])cc1)N2C=CC=C2</chem>	<chem>CC1=CC=C1OC(=O)c2ccc(O)cc2</chem>	82	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(O)cc1</chem>	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(O)cc1</chem>

1

Tabelle V

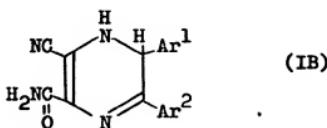
Beispiel	$F, {}^{\circ}\text{C}$ (Zers.)
5	15 249 - 250
	16 224 - 225
	17 205 - 207
	18 252 - 253
	19 262 - 263
10	20 263 - 264
	21 251 - 252
	22 239 - 240
	23 240 - 241
	24 258 - 259
15	25 209 - 210
	26 255 - 266
	27 215 - 217
	28 215 - 216

20

B e i s p i e l e 29 bis 32

Gemäß Beispiel 8 werden Verbindungen der allgemeinen Formel IB hergestellt. Die Ergebnisse und physikalischen Konstanten sind in Tabelle VI und VII zusammengefaßt.

25



809807/0819

5  
10  
15  
20  
25

Tabelle VI

Bei- spiel	Reaktionsteilnehmer		Aus- beute, %	Produkt	
	Schiff-Base	Aldehyd		Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>
29	<chem>NC(=O)c1ccc(-c2ccccc2)c(N)c1</chem>	<chem>c1ccccc1C=O</chem>	70	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c2ccccc2</chem>
30	<chem>NC(=O)c1ccc(-c2ccccc2)c(N)c1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc2c(c1)Nc3ccccc32</chem>	89	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c2ccccc2</chem>
31	<chem>NC(=O)c1ccc(-c2ccccc2)c(N)c1</chem>	<chem>c1ccccc1C=O</chem>	90	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c2ccccc2</chem>
32	<chem>NC(=O)c1ccc(-c2ccccc2)c(N)c1</chem>	<chem>c1ccccc1C=O</chem>	91	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c2ccccc2</chem>

1

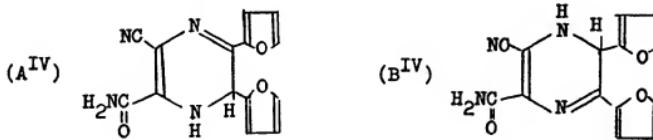
5

Beispiel	F., °C (Zers.)
29	175 - 176
30	180 - 181,5
31	197 - 198
32	190

## Beispiel 33

Gemäß Beispiel 8 wird Furfurylidendiaminomaleinsäuredinitril mit Furfural umgesetzt. Es wird ein Gemisch der Verbindungen A<sup>IV</sup> und B<sup>IV</sup> erhalten:

15



Die Ausbeuten und physikalischen Daten sind in Tabelle VIII zusammengefaßt.

20

	A <sup>IV</sup>	B <sup>IV</sup>
Ausbeute, % F., °C	10 224 - 226	66 197 - 198

25

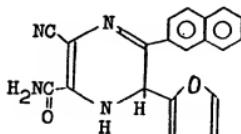
## Beispiel 34

Ein Gemisch von 9,3 g (0,05 Mol) Furfurylidendiaminomaleinsäuredinitril, 8,6 g (0,055 Mol)  $\beta$ -Naphthaldehyd und 60 ml Methanol wird auf unterhalb 0°C abgekühlt und innerhalb 5 Mi-

L

809807/0819

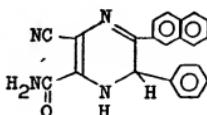
1 nutzen tropfenweise mit 5,1 g (0,051 Mol) Triäthylamin ver-  
setzt. Danach wird das Gemisch 30 Minuten bei einer Tempe-  
ratur unterhalb 0°C und weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur  
gerührt. Die entstandene Fällung wird abfiltriert, mit  
5 100 ml Methanol gewaschen und getrocknet. Es wird in 41,5pro-  
zentiger Ausbeute ein Produkt folgender Strukturformel er-  
halten:



Die Verbindung schmilzt bei 144 bis 147°C.

15 Beispiel 35

Gemäß Beispiel 34 wird Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril mit  $\beta$ -Naphthaldehyd umgesetzt. Es wird in 71prozentiger Aus-  
beute eine Verbindung folgender Strukturformel und vom  
F. 156 bis 158°C erhalten:



25 Beispiel 36

Beispiel 5 wird mit den in Tabelle IX angegebenen Lösungs-  
mitteln anstelle von Dimethylsulfoxid und unter verschiede-  
nen Bedingungen wiederholt. Die Reaktionsbedingungen und die

1 Ergebnisse sind in Tabelle IX zusammengefaßt.

Tabelle IX

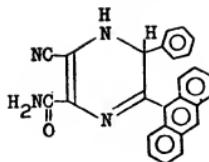
5	Lösungsmittel	Konzen- tration, g/ml	T., °C	Zeit, Std.	Verbin- dung (A) Ausbeu- te, %	Verbin- dung (B) Ausbeu- te, %
	Benzol	1	80	17,5	16	63
	Äthylacetat	1	80	7,0	20	70
	Nitromethan	1	80	2,0	73	
10	Acetonitril	1	80	2,0	88	
	Äthanol	1	78	2,5	46	
	Dimethylsulfoxid	10	90	0,67	92	
	Dimethylformamid	10	80	2,0	20	65

B e i s p i e l 37

15 3,0 g der durch Kondensation von Anthracen-9-aldehyd mit Diaminomaleinsäuredinitril erhaltenen Schiff-Base und 25 ml Benzaldehyd werden in 25 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird im Eisbad gekühlt und mit 1 ml Triäthylamin versetzt. Nach 1 stündigem Rühren im Eisbad werden die entstandenen orangefarbenen Kristalle abfiltriert und aus Methyläthylketon umkristallisiert. Die Verbindung schmilzt bei 190°C. Im IR-Absorptionsspektrum tritt bei  $1697\text{ cm}^{-1}$  die Carbonylbande auf.

20 Massenspektrum:  $M^+$  402 (ber.: 402,46);  
25 NMR-Spektrum:  $=\text{CH}-\text{NH}-$  (1,09 $\tau$  und 4,43 $\tau$ ).

Die Verbindung hat vermutlich folgende Strukturformel:



## Beispiel 38

3 g 5,6-Diphenyl-2,3-dicyanopyrazin in 150 ml Äthanol werden mit einer Lösung von 0,2 g Natriummolybdat in 30 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wird gerührt und innerhalb 10 Minuten unter Wasserkühlung mit 10 ml einer 30prozentigen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch unter Kühlung stehengelassen. Die entstandenen farblosen nadelförmigen Kristalle werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Die Kristalle werden in 200 ml Methanol gelöst, mit 0,5 g Natriumborhydrid bei Raumtemperatur versetzt und unter Eiskühlung einige Zeit gerührt. Sodann wird das Reaktionsgemisch in 500 ml Wasser gegossen. Die entstandenen gelben Kristalle werden abfiltriert, und der Filterrückstand wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 2,1 g gelbe Kristalle erhalten, die in jeder Hinsicht identisch sind mit der in Beispiel 5 hergestellten Verbindung. Das Produkt besteht somit aus einem Gemisch der Isomeren (A) und (B).

1

## Beispiel 39

In Tabelle X sind die Absorptionsmaxima und die Extinktionswerte der in Beispiel 5 bis 12 hergestellten Verbindungen zusammengefaßt. In Tabelle XI sind die Erregungswellenlängen und die Fluoreszenzwellenlängen der gemäß Beispiel 5 bis 12 hergestellten Verbindungen zusammengefaßt.

Tabelle X

10	Verbindungen	$\lambda_{\text{max}}$ in $\mu$ ( $E_{\text{max}} \times 10^3$ ) in $\text{CH}_3\text{OH}$	
		UV-Bereich	sichtbarer Bereich
	Beisp. 5 A	261,5 (21,8)	383 (11,1)
	5 B	254 (17,4)	386 ( 9,39)
	6 A'	272,5 (37,3)	390 (20,3)
15	6 B'	254 (17,8)	386 ( 9,24)
	7 A"	262,5 (15,2)	390 ( 7,59)
	7 B"	265 (18,35)	380 (10,5)
	8	260 (22,4)	430 (14,4)
	9	260 (21)	380 ( 7,0)
20	10	252 (33)	399 (11)
	11	265 (22)	409 (11)
	12	256 (17)	409 ( 8,0)

25

Tabelle XI

Verbindungen	Erregungswellenlänge (mμ)	Fluoreszenz-Wellenlänge (mμ)
Beisp. 5 A	388	508
5 B	386	506
6 A'	390	505
6 B'	386	507
7 A''	390	507
7 B''	386	506
8	269	435
9	260	427
10	252	512
11	265	538
12	256	525

Anm.: Für die Messungen werden die Verbindungen in Methanol gelöst.

## Beispiel 40

Einige erfindungsgemäß hergestellte Verbindungen werden auf ihre Farbton, /Lösungsmittelbeständigkeit und Wasserbeständigkeit nach der Japanischen Industrieprüfnorm K-5101 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle XII zusammengefaßt.

Tabelle XII

Bei- spiel	Farbton	Beständig- keit gegen Lösungs- mittel *	Beständig- keit gegen Wasser *
5	1 grünstichig-gelb	2 - 3	5
	3 grünstichig-gelb	2 - 3	5
	5 brilliant grünstichig gelb	4 - 5	5
	6 hellgelb	3	5
10	7 hellgelb	3	5
	8 Brilliantgelb	4	5
	9 gelb	4	5
	10 gelb	3 - 4	5
15	11 brilliantgelb	2 - 3	5
	12 brilliäntgelb	3	5
	13 brilliantgelb	2 - 3	5
	22 grünstichig-gelb	2	5
	27 hellbraun	2	5

Anm.: \*) 1 niedrigster Wert; 5 höchster Wert.

Gemäß Japanischer Industrieprüfnorm K-5101 wird die Lichtechtheit und Färbeleistung einiger erfundungsgemäß hergestellter Verbindungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle XIII zusammengefaßt.

1

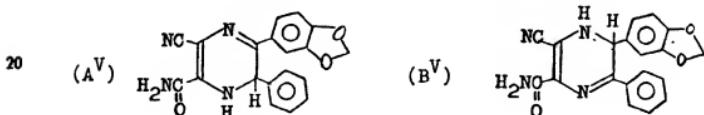
Tabelle XIII

5	Beispiel	Lichtechtheit *		Färbekraft
		Pigmentkonzentration hoch	niedrig	
10	1	2 - 3	1 - 2	schlecht
	3	2 - 3	1 - 2	schlecht
	5	8	7 - 8	gut
	6	7 - 8	5 - 6	mäßig
	8	8	7 - 8	ausgezeichnet

Anm.: Nach 24-stündiger Bestrahlung in einem Fade-O-meter;  
1 niedrigster Wert, 8 höchster Wert.

## Beispiele 42

15 Gemäß Beispiel 8 wird Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril mit 3,4-Methylendioxybenzaldehyd umgesetzt. Es wird ein Gemisch der Verbindungen (A<sup>V</sup>) und (B<sup>V</sup>) erhalten.



In Tabelle XIV sind die Ausbeuten und Schmelzpunkte der Verbindungen angegeben.

25

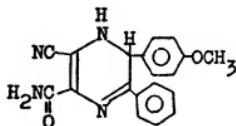
1 Tabelle XIV

	(A <sup>V</sup> )	(B <sup>V</sup> )
Ausbeute, %	9	83
F., °C	262-264	215-217

B e i s p i e l 43

Gemäß Beispiel 8 wird Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril  
10 mit Anisaldehyd umgesetzt. Es wird in 86prozentiger Ausbeute  
das 5-p-Methoxy-6-phenyl-3-cyan-1,6-dihydropyrazin-2-  
carboxamid der nachstehend angegebenen Formel erhalten.  
Die Verbindung schmilzt bei 197 bis 199°C unter Zersetzung.

15



20

25

809807/0819